

УДК 547.333+547.743.1

НАСИЧЕНІ АЗОТВМІЩУЮЧІ ГЕТЕРОЦИКЛИ. ІХ. ПОХІДНІ ПІРОЛІДИНУ

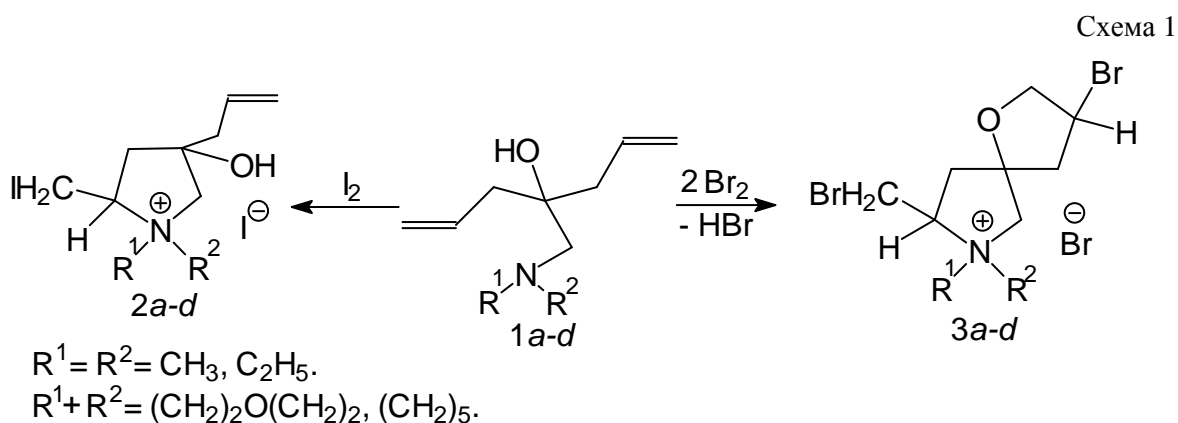
Цмур Ю.Ю.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. О. Фединця 53/1

В нашій публікації [1, 2] приведені шляхи синтезу та використання похідних піролідину. Продовжуючи такі дослідження у запропонованій роботі вивченні напрямки реакцій галоген- (йод або бром)-гетероциклізації 4,4-діалкіламінометил-1,6-гептадієн-4-олів (1*a-d*), які містять одночасно дві

електронодонорні аміно- і гідроксигрупи та два алільні подвійні зв'язки.

Показано, що в залежності від природи електрофільного реагенту (йоду або бром) гетероциклізація сполук (1*a-d*) проходить по двом напрямкам (схеми 1).



Вивчення спектрів ПМР-, ІЧ спектрів сполук (2*a-d*) (Табл. 1) та результатів елементного аналізу (Табл. 2) показали, що йодогетероциклізація амінокарбінолів (1*a-d*), навіть при умові надлишком йоду, проходить за участю амінного Нітрогену і по двійному зв'язку одного з двох алільних замісників (схема 1). При цьому одержують з високими виходами 1,1-діалкіл-2-йодометил-4-аліл-4-гідроксипіролідиній йодиди (2*a-d*) (Схема 1). ІЧ спектри та спектри ПМР сполук (2*a-d*) підтверджують відповідно наявність гідроксильної групи: $\nu_{\text{OH}} 3340\text{-}3310 \text{ см}^{-1}$ і сигналу $^1\text{H} 5.10\text{-}5.20$ м.д. (H, OH); та алільного радикалу: $\nu_{\text{C}=\text{C}} 1665\text{-}1640 \text{ см}^{-1}$ і $^1\text{H} 5.30\text{-}5.98$ м.д. (1H, 2H, CH=CH₂); поява ж смуги поглинання $\nu_{\text{C}-\text{I}} 590\text{-}550 \text{ см}^{-1}$ та сигналу $^1\text{H} 3.63\text{-}3.92$ м.д. (2H, CH₂I) також

підтверджує проходження йодоциклізації (Табл. 1).

У випадку бромогетероциклізації аміноалкенолів (1*a-d*) одночасно приймають участь дві електронодонорні аміно- і гідроксигрупи та два алільні подвійні зв'язки. Незалежно від співвідношення реагентів (1*a-d*) та бромю реакція гетероциклізації проходить синхронно з утворенням 1,1-діалкіл-2-бромометил-4-спіро(2'-тетрагідро-4'-бромфурил)-піролідиній бромідів (3*a-d*) (схема 1, табл. 1,2). На відміну від сполук (2*a-d*) (табл. 1, схема 1) відсутність OH-групи у складі молекул речовин (3*a-d*) не сприяє утворенню кристалічної структури молекул (3*a-d*) [1, 3], утруднює їх виділення з реакційної суміші, внаслідок чого вихід речовин (3*a-d*) невисокий (табл. 2).

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики похідних піролідину (2, 3 a-d).

Сполука	R_f^*	$T_{\text{топл}}, ^\circ\text{C}^{**}$	Вихід, % ^{***}	Спектри ПМР, δ м.д.			ІЧ-спектри, ν , cm^{-1} , KBr
				ОН	CH_2Hlg	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
2a	0.45	102-103	73-78	5.15 c (H, OH)	3.92 м (2H, CH_2I)	5.30 м (2H, $=\text{CH}_2$), 5.62 м (H, $=\text{CH}$)	3340 (OH), 3080 (CH=), 2975 ($=\text{CH}_2$), 2850, 1490 (CH_2), 1650 (C=C), 1180 (CH_2I), 580 (C-I)
2b	0.47	141-142	63-70	5.20 c (H, OH),	3.82 м (2H, CH_2I)	5.46 м (2H, $=\text{CH}_2$), 5.85 м (H, $=\text{CH}$)	3310 (OH), 3050 (CH=), 2980 ($=\text{CH}_2$), 2880, 1480 (CH_2), 1640 (C=C), 1165 (CH_2I), 580 (C-I)
2c	0.38	86-87	54-59	5.12 c (H, OH)	3.63 (2H, CH_2I)	5.44 м (2H, $=\text{CH}_2$), 5.98 м (H, $=\text{CH}$)	3320 (OH), 3090 (CH=), 2970 ($=\text{CH}_2$), 2890, 1460 (CH_2), 1660 (C=C), 1175 (CH_2I), 550 (C-I)
2d	0.32	66-68	46-51	5.10 c (H, OH)	3.90 м (2H, CH_2I)	5.48 м (2H, $=\text{CH}_2$), 5.76 м (H, $=\text{CH}$)	3330 (OH), 3070 (CH=), 2965 ($=\text{CH}_2$), 2870, 1465 (CH_2), 1665 (C=C), 1170 (CH_2I), 590 (C-I)
3a	0.55	41-44	21-24	—	3.70 м (2H, CH_2Br), 4.10 м (H, CHBr)	—	2830, 1450 (CH_2), 1255 (CH_2Br), 730 (C-Br)
3b	0.61	48-52	18-22	—	3.74 м (2H, CH_2Br), 4.30 м (H, CHBr)	—	2855, 1465 (CH_2), 1260 (CH_2Br), 720 (C-Br)
3c	0.71	36-39	12-18	—	3.60 м (2H, CH_2Br), 4.20 м (H, CHBr)	—	2870, 1440 (CH_2), 1270 (CH_2Br), 690 (C-Br)
3d	0.81	24-28	16-20	—	3.72 м (2H, CH_2Br), 4.20 м (H, CHBr)	—	2865, 1470 (CH_2), 1275 (CH_2Br), 695 (C-Br)

* - оксид алюмінію нейтральний в системі хлороформ-метанол = 4:1 (2a-d);

ТШХ на пластинках "Silufol-254" в системах метанол-діоксан-чотирихлористий вуглець = 2:2:7 (3a-d).

** - речовини перекристалізовані: (2-d) із суміші метанолу-ацетону = 1:3; (3a-d) із суміші ацетону-діетилового етеру = 1:3.

*** - речовини (2-d) – білі кристали, (3a-d) – слабо-жовто забарвленого кольору порошки, розчинні у полярних розчинниках.

Таблиця 2. Результати елементного аналізу похідних піролідину.

Речовина	Знайдено, %					Формула	Розраховано, %				
	C	H	N	*X ⁻	*X, *X ⁻		C	H	N	*X ⁻	*X, *X ⁻
IIa	28.76	4.41	3.36	30.09	60.35	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NOI}_2$	28.37	4.49	3.31	30.02	60.04
IIб	32.04	4.96	3.27	28.43	55.68	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NOI}_2$	31.93	5.10	3.10	28.16	56.32
IIв	31.18	4.28	2.88	27.64	54.86	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{I}_2$	30.97	4.52	3.01	27.31	54.62
IIг	34.12	4.32	2.96	27.00	53.92	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NOI}_2$	33.69	4.97	3.02	27.43	54.86
IIIa	29.99	3.98	3.06	19.08	58.43	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NOBr}_3$	29.41	4.41	3.43	19.61	58.82
IIIб	30.48	5.05	3.32	18.93	58.05	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NOBr}_3$	29.13	5.34	3.40	19.42	58.25
IIIв	32.66	4.10	2.98	17.42	53.12	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Br}_3$	32.00	4.44	3.11	17.78	53.33
IIIг	35.14	4.62	3.02	17.15	53.09	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NOBr}_3$	34.82	4.91	3.13	17.86	53.57

* - I (2a-d), Br (3a-d).

Експериментальна частина

ІЧ-спектри записані на приладі UR-20 в таблетках КВг. Спектри ПМР в CD₃OD вивчені на спектрометрі "Bruker" 200 МГц з внутрішнім стандартом ТМС. Вихідні речовини 4-діалкіламінометил-1,6-гептадієн-4-оли (1a-d) одержували магнійорганічним синтезом в одну стадію за розробленим нами методом [4].

1,1-Диметил-2-йодометил-4-аліл-4-гідроксипіролідиній йодид (2a). До 3.38 г (0.02 моль) 4-диметиламінометил-1,6-гептадієн-4-олу (1a) в 100 мл абсолютного метанолу при охолодженні (-10 °С, -5 °С) та інтенсивному перемішуванні поступово додавали розчин 5.08 г (0.02 моль) йоду в 100 мл метанолу. Кристалічну речовину, що утворилася, відфільтровували, промивали ацетоном і перекристалізували із суміші метанолу-ацетону (1:3).

Синтези сполук (2b-d) проводили аналогічно.

1,1-Діетил-2-бромометил-4-спіро(2'-тетрагідро-4'-бромфурил) піролідиній бромід (3b). До 3.94 г (0.02 моль) 4-діетиламінометил-1,6-гептадієн-4-олу (1b) в 100 мл чотирихлористого карбону при охолодженні (-10 °С, -5 °С) та інтенсивному перемішуванні поступово додають 6.40 г (0.04 моль) бром у в 100 мл чотирихлористого карбону. Маслоподібний продукт, що утворився, відокремлювали, промивали діетиловим етером, розчиняли в етанолі і осаджували діетиловим етером. Воскоподібну речовину висушували над фосфорним ангідридом у вакуум-ексикаторі. Через 2-11 місяців (різний час для сполук (2a-d)) воскоподібна речовина перетворювалася в порошок жовтого кольору, який перекристалізували із суміші ацетону-діетилового етеру (1:3). Отримали

речовину у вигляді слабо жовто-забарвленого кольору.

Синтези сполук (3b-d) проводили аналогічно.

Висновки

1. Показано, що йодогетероциклізація 4-діалкіламінометил-1,6-гептадієн-4-олів, які одночасно містять дві електронодонорні аміно- і гідроксигрупи та два алільні подвійні зв'язки, селективно проходить за участю амінного Нітрогену і подвійного зв'язку одного з двох алільних замісників з утворенням з високими виходами 1,1-діалкіл-2-йодметил-4-аліл-4-оксипіролідиній йодидів.
2. Встановлено, що бромогетероциклізація 4-діалкіламінометил-1,6-гептадієн-4-олів призводить до одночасної участі двох електронодонорних аміно- і гідроксигруп та двох алільних подвійних зв'язків з одержуванням 1,1-діетил-2-бромометил-4-спіро(2'-тетрагідро-4'-бромфурил) піролідиній бромідів.

Література

1. Цмур Ю.Ю. Насичені азотвміщуючі гетероцикли. VII. Похідні гідроксипіролідину // Вісник Ужгородського університету.-Серія хімія.-2001.-Вип.6.-С.177-179.
2. Цмур Ю.Ю., Шершун В.Ю. Насичені азотвміщуючі гетероцикли. VIII. Синтез, стереохімія та антимікробна дія 1,1-діалкіл-4-метил-4-оксі-8-галогендекагідрохіноліній галогенідів. // Вісник Ужгородського університету.-Серія хімія.-2002.-Вип.7.-С.56-58.
3. Цмур Ю.Ю., Іванник В.І., Кост О.М. Насичені азотвміщуючі гетероцикли. III. Стереохімія похідних 3a-оксипергідроіндолу // Вісник Ужгородського університету.-Серія хімія.-1999.-Вип.4.-С.116-120.
4. А.С. 267639 СССР. Способ получения диалкиламинометилдиаллил(аллил)карбинолов. Цмур Ю.Ю. // Б.И. №13.-1970.

DERIVATES OF PYRROLIDINE

Tsmour Yu.Yu.

The iodoheterocyclization of 4-dialkylaminomethyl-1,6-heptadien-4-oles takes place with participation of nitrogen of amino-group and binary bond of the one of amino-radicals with formation of 1,1-dialkyl-2-iodomethyl-4-allyl-4-oxypyrrolidiniums iodides with high output. The bromoheterocyclization of above-mentioned aminoalkenoles flows with participation of two amino- and hydroxy-groups and two allyl binary bounds with formation of 1,1-dialkyl-2-bromomethyl-4-spiro(2'-tetrahydro-4-bromofuril) pyrrolidiniums bromides with low output.